Aus dem Laboratorium für Materialkunde und Metallurgie
des zahnärztlichen Institutes der Universität Berlin
Leiter: Prof. Dr. Schoenbeck

# Untersuchungen über den Einfluß des Druckes und der Temperatur auf die Vulkanisation des Zahnkautschuks

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Zahnheilkunde

der Hohen Medizinischen Fakultät

der Friedrich Wilhelm Universität zu Berlin

vorgelegt von

Kurt Schwonke
aus Groß-Bialachowo W-Pr.
approbierter Zahnarzt in Berlin



Tag der Promotion: 11. August 1934

526

Gedruckt mit Genehmigung

der

Medizinischen Fakultät der Universität Berlin

---

Dekan: Prof. Dr. Gocht

Referent: Priv.-Doz. Dr. Weikart

Korreferent: Prof. Dr. Schröder

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

*Meinen Eltern*
*in Dankbarkeit und Liebe*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550815_0059

## A. Allgemeiner Teil.

Als vor 200 Jahren die ersten Kautschukproben nach Europa kamen, fand dieses Naturprodukt nur geringe Beachtung und Verwendung. Man ahnte damals nicht, welch ungeheuere Bedeutung der Kautschuk einmal im Wirtschaftsleben der Kulturvölker spielen werde. Erst durch die Entdeckung der Vulkanisation und der damit verbundenen Änderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Kautschuks wurde er zu einem wertvollen Handelsobjekt von ständig wachsender Bedeutung.

Durch die Vulkanisation wird nicht nur die Kohäsionskraft der Kautschukmoleküle weitgehend verringert, so daß eine mechanische Bearbeitung möglich ist, sondern der Kautschuk wird auch gegen die Einwirkung von Säuren und Alkalien beständiger. Seine Elastizität, ebenso das schlechte Leitvermögen für Wärme wird bedeutend erhöht und die Porosität herabgesetzt. Aus dem Rohprodukt kann durch das Vulkanisieren sowohl Weichgummi wie Hartkautschuk erzielt werden. Der letztgenannte beansprucht für die Vulkanisation eine größere Schwefelmenge, höhere Temperatur und längere Vulkanisationszeit.

Mit der Einführung des Kautschuks in die Zahnheilkunde ist die Kenntnis von den Vulkanisationsvorgängen und -bedingungen für den Zahnarzt von grundsätzlicher Bedeutung geworden. Während im allgemeinen Kautschukprodukte gebrauchsfertig von den Fabriken geliefert werden, erhält der Zahnarzt ein Halbfertigpräparat, das er erst selbst in Hartgummi umwandeln muß. Es ist also Aufgabe des Zahnarztes, den Vulkanisationsprozeß vorzunehmen und ihn sachgemäß auszuführen. Der Fabrikant hat lediglich durch sorgfältigste Auswahl der Rohkautschuksorte und der Zusätze die Vorbedingungen zu schaffen, daß das Präparat nach vorschriftsmäßiger Vulkanisation den besonderen Ansprüchen, die in chemischer und mechanischer Hinsicht an ein für zahnärztliche Zwecke verwendeten Kautschuk zu stellen sind, gerecht wird.

Zur Erzeugung von Hartkautschuk ist die Methode der Heißvulkanisation nach Charles Goodyear am gebräuchlichsten, für die dem Kautschuk bis zu 50% gemahlener Schwefelblüte zugegeben wird. Wie Ditmar[1]) berichtet, ist aber auch eine Vulkanisation mit

[1]) Analyse des Kautschuks. Hartlebens Verlag, Leipzig-Wien, 1909, S. 61.

Schwefelkalzium, Hypochlorit (Kalziumhypochlorit, Natriumhypochlorit oder freie unterchlorige Säure) und schließlich mit Brom oder Jod möglich, wobei ebenfalls Hartkautschuk erzielt werden kann.

Für die Vulkanisation des Zahnkautschuks werden von den Forschern und Praktikern sehr verschiedenartige Vorschriften gegeben. Schoenbeck[2]) sagt: „Die Vulkanisationsdauer richtet sich nach der Art des Kautschuks und nach der Stärke des Objekts. Sie dauert durchschnittlich eine Stunde. Die erforderliche Temperatur bzw. der Dampfdruck bei der Vulkanisation hängt von der Natur des Kautschuks ab, dürfte im allgemeinen 150—165° C entsprechen, d. h. bei 6 bis 7 Atm. würde die Vulkanisation vor sich gehen."

Snow[3]) gibt an: „Die meistgebräuchliche Vulkanisationstemperatur der Zahnärzte ist 170° C wirkliche Temperatur. Kautschuke, die das richtige Verhältnis von Rohkautschuk und Schwefel enthalten, haben nach der Vulkanisation gute und elastische Eigenschaften."

Gysi[4]) verlangt: „Die Vulkanisationstemperatur sollte 160° C nicht übersteigen oder die Vulkanisation besser nur bei 150° C vorgenommen werden, was aber eine um 60 Min. längere Vulkanisationszeit beansprucht."

Wirz[5]) kommt auf Grund seiner Untersuchungen über die Festigkeit des vulkanisierten Kautschuks zu folgendem Schluß: „Man lasse die Temperatur rasch von 0—100° C steigen, bei 100° ist das Ventil 1—2 Min. zu öffnen. Dann lasse man langsam von 130—165° C steigen in 40 Min. und vulkanisiere 1¼ Stunde. Die Temperaturablesungen (die Atm.-Zahl beachte man nicht) haben am Manometer zu erfolgen, und die Muffel ist im Dampf zu vulkanisieren. Nachdem das Gas ausgelöscht ist, warte man zu, bis der Manometerzeiger auf 0 gesunken ist. Dann erst kann der Vulkanisator ausgepackt werden. Bei dieser Vulkanisation können wir bestimmt ein homogenes elastisches Vulkanisationsprodukt erwarten."

Die Gebrauchsanweisungen der Kautschukfirmen sind ebenfalls nicht einheitlich. Die Firma De Trey schreibt vor: „Um eine gleichmäßige vulkanisierte Prothese zu erhalten, muß der Vulkanisationsapparat langsam angeheizt und in ca. 30—45 Min. auf 158° C gebracht werden. Diese Temperatur wird während 75 Min. beibehalten und darauf der Kessel langsam abgekühlt."

S. S. White verlangt für die Vulkanisation mit einem Manometer eine Steigzeit von mindestens 30 Min. bis zu 160° C. Diese Temperatur soll 55 Min. lang beibehalten werden zur Vulkanisation einer gewöhnlichen Kautschukplatte.

Erschwerend kommt hinzu, daß oft in den Verarbeitungsvorschriften die Angabe fehlt, ob die Temperatur am Thermometer oder

[2]) Kurzer Leitfaden der Materialkunde. Verlag H. Meußer, Berlin, 1931, S. 29.

[3]) Der Einfluß der Vulkanisation des Zahnkautschuks auf dessen Festigkeit. Schweizerische Monats-Zeitschrift für Zahnheilkunde, 1924, Nr. 3.

[4]) Kautschuk-Vulkanisation. Schweizerische Vierteljahreszeitschrift für Zahnheilkunde, 1921, Heft 2.

[5]) Siehe [3]).

Manometer, ob am Überdruckmanometer oder am absoluten Manometer abzulesen ist. In der Arbeit von Wirz wird darauf hingewiesen, daß das im Deckel befindliche Thermometer immer um 10° C weniger Temperatur anzeigt als im Kessel wirklich vorhanden ist; weil es nicht direkt mit dem Dampf in Berührung steht und vom Deckel durch Leitung und Strahlung Wärme an die Umgebung abgegeben wird. Auch Adolf Paetz[6]) hat in seiner Dissertationsarbeit hierauf hingewiesen. Die Drucke des Überdruckmanometers und des absoluten Manometers kann man vergleichen unter Zugrundelegung der Gleichung $P_2 = P_{1-1}$, wobei $P_2$ = Druck des Überdruckmanometers, $P_1$ = Druck des absoluten Manometers ist.

Der Grund dieser unterschiedlichen Vulkanisierungsvorschriften dürfte in den verschiedenen Kautschukpräparaten selbst zu suchen sein. Es ist leicht verständlich, daß je nach der Herkunft des verwandten Rohkautschuks und seiner besonderen Präparation die Vulkanisationstemperatur und Vulkanisationszeit der einzelnen Präparate variiert werden muß, um optimale Eigenschaften herauszuholen.

Die angeführten Vulkanisationsvorschriften beziehen sich alle auf die in der zahnärztlichen Technik übliche Vulkanisation im Autoklaven im Wasserdampf. Bei dieser Vulkanisationsmethode ist die Temperatur und der Druck zwangsläufig gekoppelt. Steigt die Temperatur, so steigt auch der Druck und umgekehrt. Es erhebt sich hier die Frage: Was für Endprodukte erhält man, wenn bei der Vulkanisation die Temperatur und der Druck unabhängig von einander variiert werden?

Zur Klärung dieser Frage wurden Vulkanisationen nach folgendem Plan durchgeführt:

1. Versuchsreihe: Anheizzeit 20 Min., Steigzeit 25 Min., Vulkanisationszeit 60 Min., Vulkanisationstemperatur 165 bis 170° C, Druck variabel.

2. Versuchsreihe: gleiche Anheiz- und Steigzeit wie vorher, Vulkanisationszeit verkürzt, Temperatur höher als 170°, Druck variiert.

3. Versuchsreihe: Anheiz- und Steigzeit verkürzt, Vulkanisationszeit wieder 60 Min., Temperatur höher als 170°, Druck variiert.

## B. Praktischer Teil.

Um zu ermöglichen, daß die Vulkanisation bei gewünschter Temperatur vorgenommen werden kann, wurden die Vulkanisationen im Trockenschrank vorgenommen. Die Temperatur stieg bei allen Versuchen mit ziemlicher Genauigkeit innerhalb von 20 Min. auf 100° C, in weiteren 25 Min. auf 160°. Die Zeit, die nötig ist, um

[6]) Dissertation Berlin 1921: Bestimmung des spez. Gewichtes von Zahnkautschuk und eine einfache Versuchsmethode zur Ermittlung der Bruchfestigkeit dieses Materials in Beziehung zum Vulkanisationsprozeß.

100° C zu erzielen, wird hier als Anheizzeit bezeichnet, die Zeit, die nötig ist, die Vulkanisationstemperatur zu erzielen, als Steigzeit, der sich dann die Vulkanisationszeit anschließt.

Zur Erzielung der verschiedenen Drucke wurde folgende einfache Apparatur konstruiert:

In einen 3,5 cm langen und 35 mm dicken Metallmantel, der am unteren Ende einen 1,5 cm breiten 4 mal durchbohrten Rand zum Gegenschrauben einer Fußplatte und ein Lumen von 3 cm Durchmesser hat, ist ein Metallstempel so eingeschliffen, daß er unten genau auf die Fußplatte und mit seinem verdickten Kopfende auf den Metallmantel aufstößt. Auf dem Stempelkopf steht eine starke Feder, deren Belastung auf einer geeichten Skala abgelesen werden kann. Die Feder war so gewählt worden, daß der Zeigerausschlag in dem Bereich von 1 bis 50 kg gut differenziert war; sie wurde während der Versuchsreihen öfter auf ihre Richtigkeit nachgeprüft, Korrekturen waren nicht notwendig. Da der Stempel einen Durchmesser von 3 cm hatte und demnach eine Oberfläche von 7 qcm, so entsprechen 7 kg Druck = 1 Atm. Das Eigengewicht des Stempels betrug 325 g, was einem Druck von $^1/_{20}$ Atm. gleichkommt.

Dieser Apparat wird mit aufsitzender Feder in einen Küvettenbügel gestellt und der Druck durch den Schraubenbolzen, der in einem kleinen Teller endigt, ausgeübt.

Zur Durchführung der Versuche wurde nun aus einer Kautschukplatte über dem Stempelende dieses Druckapparates ein entsprechendes Stück exakt herausgeschnitten — die Aluminiumfolie hat die Aufgabe, das Anvulkanisieren zu verhindern. Über den Stempel, auf dem das so präparierte Kautschukstück ruht, wird der Metallmantel gestülpt und die Fußplatte angeschraubt.

1. Versuchsreihe.

| | |
|---|---|
| Anheizzeit | 20 Min. |
| Steigzeit | 25 Min. |
| Vulkanisationszeit | 60 Min. |
| Vulkanisationstemperatur | 165—170° |
| Druck | variabel |

a. Mc. Cormick's Dental Rubber Nr. 4 (rot)

Ergebnisse:

Tabelle Nr. 1a.

| Nr. | Druck i. Atm. | Dicke i. mm | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| 1 | $^1/_{20}$ | 3,34 | durchweg porös |
| 2 | 1 | 2,34 | porös |
| 3 | 2 | 1,36 | an der Oberfläche porös |
| 4 | 3 | 1,22 | homogen |
| 5 | 4 | 1,22 | „ |
| 6 | 7 | 1,22 | „ |

b. Mc Cormick's Dental Rubber Nr. 7 (schwarz)

Ergebnisse:

Tabelle Nr. 1b.

| Nr. | Druck i. Atm. | Dicke i. mm | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| 1 | 1/20 | 4,33 | durchweg porös |
| 2 | 1 | 3,64 | „ „ |
| 3 | 2 | 2,35 | stark porös |
| 4 | 3 | 1,25 | an der Oberfläche porös |
| 5 | 4 | 1,16 | homogen |
| 6 | 7 | 1,16 | „ |

Tabelle Nr. 1c.

c. Mc. Cormick's Dental Rubber Nr. 9 (rosa)

Ergebnisse:

| Nr. | Druck i. Atm. | Dicke i. mm | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| 1 | 1/20 | 1,78 | durchweg porös |
| 2 | 1 | 1,51 | „ „ |
| 3 | 2 | 0,87 | homogen |
| 4 | 3 | 0,87 | „ |
| 5 | 4 | 0,87 | „ |
| 6 | 7 | 0,87 | „ |

Die Tabellen zeigen, daß die ohne Druck bzw. mit nur geringem Druck vulkanisierten Kautschukscheiben durchweg porös sind. Die Porosität wird jedoch mit steigendem Druck geringer und verschwindet schließlich ganz. Die Kautschukscheiben sind homogen. Bei Betrachtung der Querschnitte der vulkanisierten Scheiben fällt auf, daß mit zunehmendem Druck eine gewisse Ordnung in die Anordnung der Hohlräume des Kautschuks kommt. Während die Querschnitte Nr. 1 der Versuchsreihe 1 a, b, c, noch ein regelloses Nebeneinander von Räumen verschiedener Größe und Richtung zeigen, lassen die Nr. 2 mehrere übereinander liegende Schichten mit kleinen gleichgroßen Kammern erkennen, die palisadenartig nebeneinander stehen. Auf den Querschnitten Nr. 3 der ersten und zweiten Versuchsreihe findet man nur je eine Schicht von kleinen, in einiger Entfernung von einander liegenden Poren in der Nähe der oberen und unteren Fläche des Kautschukstückes; die Zwischenschicht ist homogen. Das Schema des Querschnittes Nr. 4 der zweiten Versuchsreihe zeigt nur noch einzelne kleine Räume, die nahe der Oberfläche die sonst gleichmäßige Struktur unterbrechen. Demnach muß man sich vorstellen, daß die Kautschukmasse bei langsamer Erwärmung bis zu einer Temperatur von 160 bis 170° C mit keinem oder ganz geringem Druck belastet durch eine bei der Vulkanisation auftretende Gasbildung aufgeblasen wird, und daß diese Blasen teilweise zusammenfließen; der geringe Druck vermag nicht den Gasdruck zu beeinflussen, und dieser Zustand bleibt erhalten, weil sich daneben der eigentliche Vulkani-

sationsvorgang vollzieht, s. Querschnitt Nr. 1. Ist der Druck mit dem Widerstand im Kautschuk nicht ganz im Gleichgewicht, so weiten sich zwar die Hohlräume gleichmäßig, es gehen aber in dieser Beziehung keine weiteren Veränderungen vor, s. Querschnitt Nr. 2. Ist dagegen der mechanische Druck stärker, so wird die Gasbildung in der Kautschukmasse mehr und mehr zurückgedrängt. Dieser Vorgang vollzieht sich natürlich langsam, und so wird es in den Fällen, wo der mechanische Druck die Gasbildung im Kautschuk nur gerade überwiegt, vorkommen, daß einige Blasen infolge des inzwischen abgeschlossenen Vulkanisationsprozesses erhalten bleiben, s. Querschnitt Nr. 3 der Versuchsreihe 1 a und 1 b und Nr. 4 der Versuchsreihe 1 b. Starker Druck verhindert die Gasbildung vollkommen. Wie ist nun diese Gasbildung während des Vulkanisationsprozesses zu erklären?

Man könnte annehmen, daß bei der Verarbeitung des Rohkautschuks mit den verschiedenen Zusätzen Lufteinflüsse in den Kautschuk hineinkommen. Diese Annahme kann aber nicht aufrecht gehalten werden, da nicht ersichtlich ist, wo die Luft geblieben ist, da ja bei höherem Druck ein homogenes Präparat erhalten wird. Gerade der Umstand, daß durch höheren Druck keine Poren gebildet werden, spricht dafür, daß beim Vulkanisationsvorgang selbst eine Gasbildung eintreten muß. Gysi hat schon bei seinen Untersuchungen über die Kautschukvulkanisation beobachten können, daß oberhalb von 150° C Gasblasen auftraten, die er als Schwefelwasserstoffblasen identifizieren konnte. Durch einen Kontrollversuch, bei dem schwarzer Zahnkautschuk im Reagenzglas im Glyzerinbad erhitzt wurde, konnte diese Schwefelwasserstoffbildung bestätigt werden, mit dem Unterschied, daß schon oberhalb von 120° in geringem Maße $H_2S$ nachweisbar war. Oberhalb von 150° machte er sich durch starke Reaktion bemerkbar. Wir müssen also die Porosität auf die Bildung von $H_2S$ zurückführen. Die Bildung von $H_2S$ wird auch dadurch leichter verständlich, wenn man bedenkt, daß ja der Kautschuk oberhalb von 120° bereits beginnt sich zu zersetzen und auch der Schwefel bei dieser Temperatur geschmolzen ist und daher leicht mit den Zersetzungsprodukten reagieren wird. Damit erklärt sich aber auch gleichzeitig, warum die Porenbildung bei höherem Druck ausbleibt. Durch den höheren Druck wird die Zersetzungstemperatur des Kautschuks heraufgesetzt, und damit auch die $H_2S$-Bildung. Die Richtigkeit dieser Annahme wird durch die Versuchsreihe 2 und 3 bestätigt.

2. Versuchsreihe.

| | |
|---|---|
| Anheizzeit . . . . . | normal |
| Steigzeit . . . . . | normal |
| Vulkanisationszeit . . . . . | verkürzt |
| Temperatur . . . . . | erhöht |
| Druck . . . . . | normal |

Aus der Versuchsreihe mit rotem Kautschuk hatte sich ergeben, daß ein Druck von 2½ Atm. notwendig ist, soll der unter normalen

Bedingungen vulkanisierte Kautschuk in allen Teilen porenfrei und homogen sein. (Der Druck von $2^1/_2$ Atm. kann daher als Normaldruck angesprochen werden.) Genügt dieser Druck nun auch, wenn die Vulkanisationstemperatur höher, die Vulkanisationszeit entsprechend kürzer gewählt wird, Anheiz- und Steigzeit aber unvermindert bleiben?

Diese Versuche mit konstantem Druck und steigender Temperatur ergaben folgende Einzelheiten, s. Tabelle Nr. 2.

Tabelle Nr. 2.

| Nr. | Druck | Temperatur | Dicke | Eigenschaften |
|---|---|---|---|---|
| a | 3 Atm. | 165° | 1,22 mm | homogen |
| b | 3 „ | 185° | 1,22 mm | „ |
| c | 3 „ | 195° | 1,22 mm | „ |
| d | 3 „ | 210° | 1,22 mm | „ |

Die Vulkanisationszeit kann bei diesen hohen Temperaturen bis auf 30 Minuten verkürzt werden, das Endprodukt ist dennoch homogen, und es entspricht bei der empirischen Betrachtung durchaus allen Anforderungen. Schwefelwasserstoffentwicklung war nicht feststellbar. Der Druck von $2^1/_2$ Atm. ist also ausreichend gewesen, die $H_2S$ Bildung auch bei einer Temperatur bis zu 210° zu verhindern.

3. Versuchsreihe.

| | |
|---|---|
| Anheizzeit . . . . . | verkürzt |
| Steigzeit . . . . . | verkürzt |
| Vulkanisationszeit . . . . . | normal |
| Temperatur . . . . . | erhöht |
| Druck . . . . . | variabel |

Vulkanisiert man aber bei so hohen Temperaturen wie in Versuchsreihe Nr. 2 und verkürzt außerdem Anheiz- und Steigzeit, so kann man immer mit Sicherheit Schwefelwasserstoffentwicklung wahrnehmen und an den im Kautschuk liegenden Hohlräumen erkennen. Der höheren Temperatur entsprechend ist die Reaktionswärme gesteigert, die Schwefelwasserstoffbildung also begünstigt. Wie Tabelle Nr. 3 zeigt, ist es aber dennoch möglich, homogen vulkanisierte Kautschukstücke dadurch zu erhalten, daß der Druck auf 10 Atm. und mehr gesteigert wird.

Tabelle Nr. 3.

| Nr. | Druck | Temperatur | Dicke | Eigenschaften | $H_2S$ |
|---|---|---|---|---|---|
| a | 3 Atm | 210° | 2,06 mm | porös | $H_2S$ |
| b | 5 Atm | 210° | 1,52 mm | porös | $H_2S$ |
| c | 10 Atm | 210° | 1,22 mm | homogen | $H_2S$ |

Interessant ist die Feststellung, daß die Querschnittsbilder dieser porösen Kautschukstücke ganz andere sind als die, bei denen die Vulkanisation unter üblichen Temperaturen, aber mit ungenügendem Druck vorgenommen waren. Die Poren liegen jetzt deutlich in der

Mitte und bilden eine Schicht von dicht nebeneinanderliegenden Hohlräumen, während oben und unten der Kautschuk homogen ist.

Zur Erklärung können wir hier den Ausführungen Schoenbecks[7]) folgen: „Die innere Porenbildung, die man meistens bei dicken Kautschukstücken beobachtet, macht sich geltend, wenn zu schnelle Erhitzung des Kessels vorgenommen wurde. Die Ursache ist folgende: Die Schwefelanlagerung während der Vulkanisation, die nach Ditmar schon bei 100° C, wenn auch langsam, vor sich geht, ist ein exothermer Vorgang, d. h. es entwickelt sich Wärme. Durch zu schnelles Erhitzen der Masse steigert sich natürlich die Reaktionsgeschwindigkeit und damit auch die Temperatur des Kautschuks, und zwar so, daß der Kautschuk einen wesentlich höheren Grad erreicht, als der Temperatur des umgebenden Wassers entspricht. Weiterhin kommt hinzu, daß der Kautschuk ein sehr schlechter Wärmeleiter ist und infolgedessen die Reaktionswärme nur sehr schwer von ihm abgeleitet wird. Schließlich steigert sich die Reaktionstemperatur so weit, daß eine teilweise Zersetzung des Additionsproduktes unter Bildung von Schwefelwasserstoff eintritt. Das Gas kann nicht entweichen, da die obere Kautschukschicht bereits erhärtet ist. Jede Gasblase wird festgehalten und bildet im Innern des Kautschuks einen mit Schwefelwasserstoff gefüllten Hohlraum." Diese Ansicht Schoenbecks findet also durch diese Versuchsreihe ihre Bestätigung.

Beim Vergleich der Tabellen bemerkt man, daß für die Vulkanisation des schwarzen Kautschuks ein höherer Druck angewendet werden muß, will man ein homogenes Gebilde erwarten als für die des roten oder gar des rosafarbigen Kautschuks. Der schwarze Kautschuk neigt also beim Vulkanisieren leichter zur Schwefelwasserstoffbildung. Dies ist dadurch bedingt, daß er prozentual mehr Kautschuk enthält als die anderen Sorten, weil diesen eine größere Menge von Farbstoffen zugegeben ist. Nach Preiswerk verwendet man für:

Schwarzen Kautschuk:
Kautschuk 48 Teile,
Schwefel 24 Teile,
gebr. Elfenbein 24 Teile.

Roten Kautschuk:
Kautschuk 48 Teile,
Schwefel 24 Teile,
Zinnober 36 Teile.

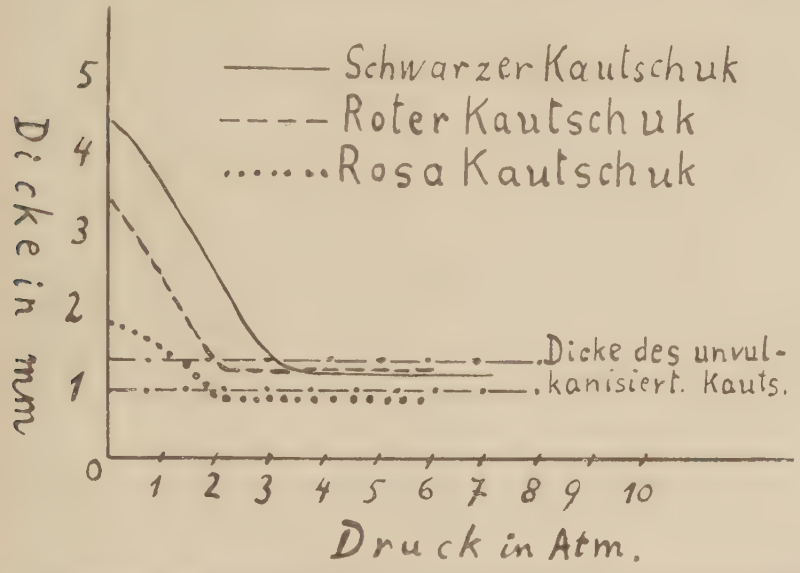
Rosa Kautschuk:
Kautschuk 48 Teile,
Schwefel 24 Teile,
Zinkoxyd 30 Teile,
Zinnober 10 Teile.

Aus dieser Aufstellung ist ersichtlich, daß recht beträchtliche Mengen von färbenden Bestandteilen dem Prothesenkautschuk zu-

[7]) Kurzer Leitfaden der Materialkunde. Verlag H. Meußer, Berlin, 1931, S. 31.

gesetzt werden, und zwar steigert sich die Menge der Zusätze entsprechend dem Hellerwerden der Farbe. Daß dadurch die Güte des Kautschuks besonders in mechanischer Beziehung nicht verbessert wird, ist selbstverständlich und sei nur nebenbei bemerkt.

In der Versuchsreihe 1 ist neben der Porosität auch die Änderung der Dicke der Kautschukscheiben angegeben. Diese lineare Volumenänderung der verschieden gefärbten Kautschuke ist nachfolgend in graphischer Zeichnung wiedergegeben.




Vergleicht man die Dicke der unvulkanisierten Kautschukscheiben mit den der homogen vulkanisierten, so stellt man fest, daß die Dicke dieser Kautschukstücke geringer geworden ist, und zwar die des roten um 6,1%, die des schwarzen um 10,7% und die des rosafarbigen Kautschuks um 3,3%.

Daß der Kautschuk beim Vulkanisationprozeß sich nicht nur dehnt, sondern beim Abkühlen auch schrumpft, hat Snow[8]) an Hand von Versuchen zuerst beschrieben. Er füllte eine kleine Metallküvette von ca. 10 ccm Hohlraum — der Deckel hatte eine kleine Öffnung — mit Kautschuk, dessen Gewicht und Volumen vor und nach der Vulkanisation bestimmt wurde; außerdem wurde Gewicht und Volumen des bei der Erhitzung in den Überflußkanal getretenen Kautschuks festgestellt. Am vulkanisierten Kautschukstück fehlte, so beobachtete Snow, erstens der während der Erwärmung auf 160 bis 170° C durch seine Wärmedehnung ausgepreßte Kautschuk und zweitens der Prozentsatz der molekularen Schrumpfung, die mit einer Zunahme des spezifischen

[8]) Kautschukvulkanisation. Schweizerische Vierteljahreszeitschrift für Zahnheilkunde, 1921, Nr. 2.

Gewichtes einhergeht. Snows Versuch mit S. S. White Rot Nr. 1 ergab eine molekulare Schrumpfung von 4,4% und einen Dehnungsverlust von 3,74%, es fehlten also 8,14% am ursprünglichen Volumen. Das spezifische Gewicht war um 4,2% größer geworden, ein Resultat, das der Prozentzahl der molekularen Schrumpfung sehr nahe kommt. Für McCormick Rosa errechnete Snow einen Verlust durch molekulare Schrumpfung von 3,2% und einen Dehnungsverlust von 2,97%, mithin fehlten 6,2%. Das spezifische Gewicht hatte um 3,27% zugenommen.

Gysi hat diese Versuche nachgeprüft und errechnete für De Trey Rot Solila 4,15% molekularer Schrumpfung und 8,21% Dehnungsverlust, also fehlten 12,36%. Die Zunahme des spezifischen Gewichtes betrug 4,65%. Für De Trey Solila erhielt er 2,34% molekulare Schrumpfung und 6,19% Dehnungsverlust, mithin 8,53% Totalverlust. Das spezifische Gewicht war um 1,64% größer geworden.

Gysi berichtet, daß Snow seinen Kautschuk bei 100° C und nicht wie er bei Zimmertemperatur in die Muffel gefüllt hatte, daß also der Dehnungsverlust, den der Kautschuk bei der Erhitzung bis zu 100° erleidet, nicht berücksichtigt ist. Wird dieser Prozentsatz zu den von Snow angegebenen Zahlen addiert, so stimmen die Werte von Snow und Gysi überein. Gysi weist außerdem die Richtigkeit seiner Zahlen durch eine andere Versuchsanordnung und Berechnung nach.

Bei den Versuchen, bei denen hier die Schrumpfung des Kautschuks berechnet wurde, war eine Wärmedehnung nicht möglich und ein Dehnungsverlust dadurch ausgeschlossen. Das Fehlen am Volumen, das durch die Abnahme der Dicke zum Ausdruck kommt, kann also nur auf das Konto der molekularen Schrumpfung gesetzt werden. Ein Vergleich mit den von Gysi angegebenen Zahlen für molekulare Schrumpfung ist aber nicht zulässig, weil die angeführten Prozentzahlen der hier beschriebenen Versuche nur den Verlust der Dicke und nicht den Verlust des Volumens angeben.

Durch die bisherigen Versuche wurde die Aufgabe, die dem Druck beim Vulkanisationsprozeß zukommt, hinreichend geklärt. Es wurde gesagt, daß der Druck Schwefelwasserstoffbildung verzögert bzw. verhindert, Porosität also vermieden wird. Von der Höhe des Druckes ist demnach die strukturmäßige Beschaffenheit des Endproduktes abhängig. Keinen Einfluß dagegen hat der Druck auf das Zustandekommen der Vulkanisation selbst. Das Eintreten der Vulkanisation ist nur von der Temperatur abhängig, wobei allerdings noch keineswegs geklärt ist, bei welcher Temperatur die Vulkanisation eigentlich beginnt! Um dieser Frage näher zu treten, wurde versucht, den Vulkanisationsvorgang einmal durch Aufnahme einer Temperatur-Zeitkurve zu verfolgen und graphisch aufzuzeichnen.

Die Versuchsanordnung wurde wie folgt gewählt: Auf ein rundes Stück Kork, 3 cm dick und einen Durchmesser von 4 cm, wird ein 2 cm langes Vierkantmessingrohr, Kantenlänge 10 mm gesetzt. Kork

und Rohr werden mit einer dünnen Wachsschicht überzogen und eingefettet. In die obere Hälfte des Rohres wird zuvor ein Thermoelement mit Wachs eingeschlossen. Für den gewünschten Temperaturbereich erwies sich Kupfer-Konstantan-Thermoelement als gut geeignet. Über den Kork wird ein geradwandiger eiserner Topf gestülpt und dieser durch die Öffnung des Bodens — durch den die Drähte des Thermoelementes herausragen — mit Gips gefüllt. Nachdem der Gips erhärtet ist, wird der Kork und die Messingröhre herausgezogen und alles Wachs abgespült, der Gips gut isoliert und die Röhre mit dem erneut zugewachsten Ende zuerst unisoliert wieder eingesetzt, und zwar so, daß der Wachsabschluß der Röhre auf das Thermoelement aufstößt. Zum Gegenguß wird in den eisernen Topf eine entsprechende Stahlform gestellt. Dadurch kann der Gegenguß nach dem Erhärten des Gipses mühelos herausgehoben werden. Nun kann der Hohlraum, in den das Thermoelement frei hineinragt, mit Kautschuk gefüllt, der Gegenguß, der wie ein Stempel wirkt, eingesetzt und zusammen mit der schon für die anderen Versuche benutzten Feder in den Küvettenbügel eingespannt werden.

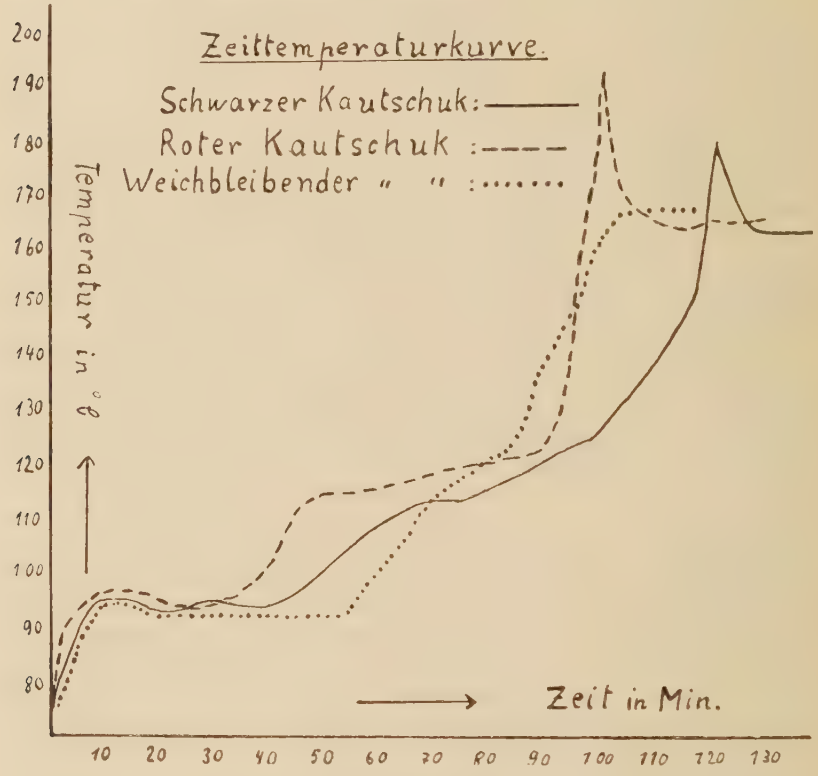
Durch diesen Apparat ist es möglich, die genaue Temperatur des Kautschuks während des ganzen Vulkanisationsvorganges zu ermitteln und die Zeittemperaturkurve aufzuzeichnen. Benutzt wurde dazu ein selbstregistrierendes Pyrometer, wie es Schoenbeck[9]) beschrieben und abgebildet hat: „Dasselbe besteht aus einer sich in bestimmter Zeit mit Hilfe eines Uhrwerks drehenden Walze. Mit dem Uhrwerk ist gleichzeitig eine besondere Schalteinrichtung versehen, die alle fünf oder zehn Sekunden den Thermostrom in das Millivoltmeter schickt und gleichzeitig den Ausschlag auf dem Temperaturkurvenpapier der Walze markiert."

Da hier mit einem Kupfer-Konstantanelement gearbeitet wurde, mußte die Skala des Pyrometers für diesen Strom geeicht werden. Dies geschah in einem Sandbad, in dem das Thermoelement in gleicher Höhe mit einem Thermometer dicht nebeneinander steckten. Die alle fünf Minuten abgelesenen Temperaturen T des Thermometers wurden auf die Abszisse eines Koordinatensystems und die dazu gehörigen Temperaturen P des Pyrometers auf die Ordinate eingetragen.

Da Versuche im Autoklaven wegen der zu schnellen Temperaturübertragung durch den Wasserdampf keine brauchbaren Resultate ergaben, wurden die Vulkanisationen wieder im Trockenschrank ausgeführt, der vor Beginn eines jeden Versuches auf eine Temperatur von 200° C gebracht war. Durch das Einsetzen des Apparates fiel die Temperatur zunächst etwas, aber nach kurzer Zeit waren immer 200° C erreicht und wurden konstant gehalten. Die Temperatur wurde deshalb so hoch gewählt, um den Bedingungen der Kesselvulkanisation möglichst zu entsprechen. Einerseits überträgt der hochgespannte Dampf im Kessel die Temperatur schneller, anderer-

[9]) Materialkunde der zahnärztlichen Technik. Verlag H. Meußer, Berlin, 1922, S. 187.

seits wirkt die Gipsschicht des Apparates isolierend. Dies konnte nur durch eine höhere Temperatur ausgeglichen werden. Der rote und schwarze Kautschuk wurde abwechselnd mit und ohne Druck vulkanisiert. Nennenswerte Unterschiede in den Kurvenbildern waren nicht vorhanden. Daher braucht hier nur je eine Kurve für jede Kautschuksorte wiedergegeben werden.




**Diskussion.**

Bei der Betrachtung der Kurvenbilder fällt auf, daß bei allen Kurven die Temperatur zunächst rasch auf ca. 96° steigt und daß dann ein deutlicher Haltepunkt ausgeprägt ist. Dieser Haltepunkt ist fraglos durch die Umwandlung des rhombischen Schwefels, die ja bei 96° vor sich geht, bedingt. Ein zweiter Haltepunkt, der sich besonders beim roten Kautschuk deutlicher ausprägt, ist bei 120° bemerkbar. Hier ist der Schmelzpunkt des monoklinen Schwefels erreicht. Im weiteren Verlauf der Kurve sehen wir nun ein rapides Ansteigen der Temperatur bis zu einem recht krassen Maximum und danach einen steilen Abfall bis auf etwa 165°. Dieser starke Temperaturanstieg über die Vulkanisationstemperatur hinaus zeigt, daß hier eine recht stürmische Reaktion vorgegangen ist, die mit einer erheblichen Wärmetönung verbunden ist. Hier muß sich der eigentliche

Vulkanisationsvorgang, d. h. der Erhärtungsvorgang vollzogen haben. Dies konnte dadurch sichergestellt werden, daß einige Versuche kurz vor dem Anschnellen der Temperatur abgebrochen wurden. Immer mußte festgestellt werden, daß der Kautschuk noch weich war, während er nach der Reaktion erhärtet war. Ein weiterer Beweis dürfte durch die Tatsache erbracht sein, daß der Vulkanisationskurve des weichbleibenden Kautschuks das Auftreten der starken Reaktion fehlt. Daß der schwarze Kautschuk eine längere Zeit für seine Vulkanisation beansprucht als der rote, dürfte sich durch die als Katalysatoren wirkenden fremden Beimengungen im roten Kautschuk erklären.

Diese Temperaturzeitkurven, die deutlich das Einsetzen einer chemischen Reaktion zeigen, sprechen für die Anschauung Schoenbecks, nach der sich bei der Vulkanisation eine Addition mit anschließender chemischer Reaktion des Kautschuks mit dem Schwefel vollziehen soll. Schoenbeck sagt: „Bei der Vulkanisation macht sich die Additionsfähigkeit geltend, indem der Schwefel zunächst an das Kautschukmolekül angelagert wird. Im Laufe der Vulkanisation tritt dann ein Teil des Schwefels in chemische Reaktion, die nach den Untersuchungen von Weber, Spence, Hinrichsen und Kintscher die Verbindung $(C_{10}H_{16}S_2)_{10}$ entstehen lassen soll."

Was nun die Temperatur betrifft, bei der die Vulkanisation beginnt, so läßt sich mit Sicherheit nachweisen, daß sie oberhalb von 120° — also nach dem Schmelzen des Schwefels — einsetzt. Allerdings hängt die Erzielung eines Hartkautschuks bei diesen Temperaturen von der Vulkanisationszeit ab. So konnte z. B. im Autoklaven bei einer Temperatur von 130° erst nach einer Vulkanisationszeit von zwölf Stunden Hartkautschuk gewonnen werden. Dagegen zeigte ein im Glyzerinbad bei 115° erhitzter Zahnkautschuk nach zehn Stunden noch keinerlei Veränderungen, die auf das Eintreten einer Vulkanisation deuteten. Ob überhaupt eine Einwirkung des Schwefels in der festen Phase — eventuell nur des monoklinen Schwefels oberhalb 96° — stattfindet, bedarf noch der Klärung.

## Zusammenfassung.

1. Die Vulkanisation des Zahnkautschuks beginnt mit dem Schmelzen des Schwefels oberhalb von 120°.
2. Wird ohne Druck vulkanisiert, so ist stets ein poröses Produkt zu erwarten.
3. Die Porosität ist durch Schwefelwasserstoffbildung bedingt.
4. Die Schwefelwasserstoffbildung kann durch genügenden Druck verhindert werden.
5. Der für die Vermeidung der Schwefelwasserstoffbildung notwendige Mindestdruck ist je nach der Kautschuksorte verschieden.
6. Je schneller der Temperaturanstieg vorgenommen wird, desto höher muß der Druck sein, will man ein homogenes Produkt erhalten.

## Lebenslauf.

Ich, K u r t, Wilhelm Ferdinand S c h w o n k e, geboren am 5. März 1908 in Gr.-Bialachowo (Kreis Pr.-Stargard), evangelischer Konfession, arischer Abstammung, bin der Sohn des Rentiers Johann Schwonke und seiner Ehefrau Emma geborene Splitter. Nachdem ich die Volksschule besucht hatte, absolvierte ich das Realgymnasium in Riesenburg (Westpreußen), wo ich Ostern 1929 die Reifeprüfung bestand.

Ich entschloß mich zum Studium der Zahnheilkunde und ließ mich an der Universität Berlin immatrikulieren. Im Wintersemester 1930/31 beendete ich die Vorprüfung und erhielt am 1. Juni 1933 die Approbation als Zahnarzt.